

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
-  BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Detail 1(1- 1)



Publication No. : 1020030086731 (20031112)

Application No. : 1020020024857 (20020506)

Title of Invention : METHOD FOR COATING THIN TUNGSTEN FILM USING TUNGSTEN OXIDE POWDER

Document Code : A

IPC : C23C 24/08

Priority :

Applicant : AGENCY FOR DEFENSE DEVELOPMENT

Inventor : HONG, MUN HUI , KIM, EUN PYO , LEE, SEONG , NOH, JUN UNG , PARK, YUN SIK

Abstract :

PURPOSE: A method for simply coating tungsten on a metal substrate using transport phenomena of tungsten through vapor phase when reducing tungsten oxide powder without using of existing chemical vapor deposition or physical vapor deposition is provided.

CONSTITUTION: The method comprises the processes of applying tungsten oxide powders on a metal substrate; and coating a thin tungsten film on the metal substrate by reducing the tungsten oxide powder applied on the metal substrate at a temperature of 650 deg.C in hydrogen atmosphere, wherein the metal substrate is a substrate formed of a metal selected from copper, iron, nickel, chromium and tungsten, and wherein the coating process is performed by heat treating the tungsten oxide powder in the temperature range of 650 to 1,050 deg.C for 10 minutes to 6 hours so that a thin tungsten film is formed on the metal substrate to a thickness of 500 nm to 25  $\mu$ m.

© KIPO 2004

Legal Status :

1. Application for a patent (20020506)

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

|   |  |
|---|--|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup><br>C23C 24/08      | (11) 공개번호      특2003-0086731<br>(43) 공개일자      2003년 11월 12일 |
| (21) 출원번호      10-2002-0024857                |  |
| (22) 출원일자      2002년 05월 06일                  |  |
| (71) 출원인      국방과학연구소                         |  |
| (72) 발명자      대전 유성구 유성우체국사서함 35호<br>이성       | 대전광역시 서구 삼천동 우성아파트 506동 701호<br>홍문희                          |
|   | 서울특별시 강남구 대치동 주공고층아파트 307동 303호<br>노준웅                       |
|   | 대전광역시 서구 월평동 누리아파트 102동 1101호<br>김은표                         |
|   | 대전광역시 서구 탄방동 한우리아파트 107동 603호<br>박윤식                         |
| (74) 대리인      충청북도 청주시 흥덕구 봉명2동 2174번지<br>박장원 |  |

심사청구 : 있음

**(54) 산화텅스텐 분말을 이용한 텅스텐 박막 코팅 방법**

**요약**

본 발명은 산화텅스텐 분말을 구리, 니켈, 철, 코발트, 크롬, 텅스텐 등의 금속 기판과 접촉시킨 상태에서, 수소 분위기에서 650 °C 이상의 온도에서 환원 열처리함으로써, 수 나노미터(nm)에서 수십 마이크로미터(μm)의 텅스텐 박막을 코팅하는 방법을 제공한다.

**대표도**

**도 1**

**색인어**

산화텅스텐 분말, 수소 분위기, 텅스텐 박막

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명에 따른 금속 기판 위에 텅스텐 박막을 코팅하는 방법을 나타낸 공정도이다.  
 도 2는 본 발명에 따른 금속 기판 위에 텅스텐 박막을 코팅하는 방법을 나타낸 열처리 공정도이다.  
 도 3은 구리 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 도 2의 과정을 따라 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.  
 도 4는 도 3에 나타낸 박막의 에너지분산분광(EDS: energy dispersive spectroscopy) 프로파일을 나타낸다.  
 도 5는 도 3에 나타낸 텅스텐 박막의 두께를 알아보기 위해, 박막의 단면을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.  
 도 6은 니켈 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 1020 °C에서 1시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.  
 도 7은 철 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 1020 °C에서 1시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.  
 도 8은 코발트 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 1020 °C에서 1시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.

도 9는 크롬 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 1020 °C에서 1 시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.

도 10은 텅스텐 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 1020 °C에서 1 시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.

도 11은 구리 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 850 °C에서 1 시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 도 11에 나타낸 텅스텐 박막의 두께를 알아보기 위해, 박막의 단면을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 13은 구리 기판 위에 산화텅스텐 분말을 얹은 후, 1020 °C에서 6 시간 동안 환원 열처리하여 얻어진 텅스텐 박막의 단면을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산화텅스텐( $W_0_3$  또는  $W_0_{2.9}$ ) 분말을 이용하여 금속 기판 위에 텅스텐 박막을 코팅하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산화텅스텐 분말이 수소 분위기에서 순수 텅스텐으로 환원될 때, 고상에서 기상으로 변환되었다가 확산 과정을 통하여 금속 기판으로 이동하고 다시 고상으로 증착되는 반응(chemical vapor transport reaction: CVT 반응)이 일어나는데, 이러한 CVT 반응이 금속 기판 위에 우선적으로 일어나는 현상을 이용하여, 금속 기판 위에 수 나노미터(nm)에서 수십 마이크로미터(μm)의 두께를 갖는 텅스텐 박막을 코팅하는 방법에 관한 것이다.

지금까지 금속 기판 위에 텅스텐 박막을 코팅하는 방법으로는 6 불화텅스텐( $WF_6$ ) 기체를 열 분해하여 증착시키는 화학 증착법, 또는 순수 텅스텐 표적(target)을 스파터링하여 증착시키는 물리 증착법이 일반적으로 널리 사용되고 있다. 그러나, 이를 중 화학 증착법은 반응물인 6 불화텅스텐( $WF_6$ )이 유독할 뿐만 아니라 생성물로써 불산(HF)이 생성되어 환경 오염을 일으키는 문제점이 있으며, 물리 증착법은 고가의 텅스텐 표적 재료가 필요할 뿐만 아니라 고진공의 정밀 장비를 필요로 한다는 단점이 있다.

본 발명자들은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하고자 부단히 연구한 결과, 금속 기판을 산화텅스텐 분말과 접촉시킨 상태에서 수소 분위기에서 환원 열처리하는 간단한 방법으로, 여러가지 금속 기판 위에 코팅하는 기술을 개발하였다. 본 발명은 종래의 방법과 달리, 생성물로써 유독성 가스가 아닌 물(water)이 생성되며, 고가의 장비 없이 단지 환원성 분위기에서 작동하는 로(furnace)만을 이용하여 텅스텐 코팅을 할 수 있는 장점이 있다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출한 것으로, 본 발명의 목적은 환경 오염을 유발하거나 고가의 정밀 장비를 필요로 하는 기존의 화학 증착법이나 물리 증착법을 이용하지 않고, 산화 텅스텐 분말을 환원 열처리할 때, 기상을 통한 텅스텐의 이동이 일어나는 현상을 이용하여 간단하게 금속 기판 위에 텅스텐을 코팅하는 방법을 제공하는 데 있다.

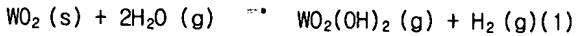
#### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 산화텅스텐 분말을 이용한 텅스텐 박막 코팅 방법은 산화텅스텐 분말을 금속 기판과 접촉시킨 다음, 수소 분위기 하에서 650 °C 이상의 온도에서 환원 열처리하여 금속 기판 위에 텅스텐 박막을 코팅하는 것을 특징으로 한다.

상기 방법에 의하여 모든 종류의 금속 기판에 텅스텐 박막을 코팅할 수 있으며, 구리, 철, 니켈, 코발트, 크롬, 텅스텐 등의 기판이 그 예가 될 수 있다.

이 때, 650 °C 내지 1050 °C의 온도 범위에서 10 분 내지 6 시간 동안 환원 열처리하여 500 nm 내지 25 μm의 텅스텐 박막을 코팅할 수 있다.

구체적으로 본 발명의 텅스텐 박막 코팅 방법을 설명하면, 1 μm 내지 10 μm의 입자 크기를 갖는 산화텅스텐( $W_0_3$  또는  $W_0_{2.9}$ ) 분말을 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 등 여러 가지 금속 기판 위에 올려놓은 다음, 수소 분위기에서 650 °C(산화텅스텐 분말의 환원에 의해 금속 기지에 텅스텐이 코팅되기 시작하는 온도) 이상의 온도에서 일정시간 열처리하면, 주변의 수소와 산화텅스텐 분말에 함유되어 있는 산소가 반응하여, 수증기가 만들어지면서 산화텅스텐의 조성이  $W_0_2$ 로 변환된다. 이러한  $W_0_2$  산화텅스텐 분말은 아래 식 1에 나타낸 바와 같이 주변에 있는 수분과 반응하여 기상인  $W_0_2(OH)_2$  형태의 텅스텐 산화물과 수소로 변환된다. 생성된 기상의  $W_0_2(OH)_2$  텅스텐 산화물은 확산 과정에 의하여 주변의 금속 기판으로 이동하고 아래 식 2에 나타난 바와 같이 주변의 수소와 다시 반응하여 고상의 텅스텐으로 환원된다. 이 때, 주변에 금속 기판이 있으면 식 2에 의한 반응이 금속 기판 위에서 우선적으로 일어나(불균일 핵 생성 및 성장), 수 나노미터에서 수십 마이크로미터의 두께를 갖는 텅스텐 박막이 금속 기판 위에 코팅된다.





도 1은 본 발명에 따른 금속 기판 위에 텐스텐 박막을 코팅하는 방법을 나타낸 공정도로서, 도시된 바와 같이, 구리 금속 기판을 산화텅스텐 분말과 접촉시킨 후, 수소 분위기에서 환원열처리하는 방법으로 이루어진다. 즉, 도 1에서 보는 바와 같이, 본 발명은 산화텅스텐( $WO_3$  또는  $WO_{2.9}$ ) 분말층의 상부, 중부, 또는 하부에 구리, 니켈, 철, 코발트, 크롬, 텐스텐 등의 기판을 놓고, 수소 분위기에서 열처리하는 것으로 이루어진다.

이러한 코팅 방법은 구리 뿐만 아니라 다른 종류의 금속 기판, 예컨대 니켈, 철, 코발트, 크롬, 텐스텐 기판 등에도 광범위하게 적용될 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 텐스텐 박막 코팅 방법은 모든 종류의 금속 기판에 적용 가능하다.

본 발명에 따라  $650^{\circ}\text{C}$  내지  $1050^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 10 분 내지 6 시간 동안 열처리하여 500 nm 내지 25  $\mu\text{m}$  두께로 텐스텐 박막을 코팅할 수 있다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 텐스텐 박막 코팅 방법을 하기 실시예를 통하여 설명하겠으나, 이러한 도면 및 실시예가 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

약 2 mm 두께를 갖는 구리 기판을 탈지(degreasing)한 후, 산세(pickling)하고, 도 1에 나타낸 바와 같이 약 5  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 산화텅스텐( $WO_3$ ) 분말을 구리 기판 위에 약 5 mm 두께로 도포한 후,  $-60^{\circ}\text{C}$ 의 이슬점을 갖는 건(dry) 수소 분위기에서, 도 2에 나타낸 공정도에 따라 열처리하여, 구리 기판 위에 텐스텐 박막을 코팅하였다. 도 3은 상기 방법에 의해 제조된 시편의 주사전자현미경 미세조직 사진을 나타낸 것으로, 이로부터 텐스텐이 구리 기판 위에 균일하게 코팅되어 있음을 알 수 있다. 코팅층의 화학 성분은 도 4에 나타낸 에너지분산분광(EDS: energy dispersive spectroscopy) 분석에 의해 순수 텐스텐으로 판명되었다. 도 5는 코팅층의 두께를 알기 위해 상기 시편을 절단한 후, 그 단면을 주사전자현미경을 통하여 관찰한 사진으로, 수  $\mu\text{m}$ 의 두께의 텐스텐 박막이 구리 기판 위에 균일하게 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

#### [실시예 2]

구리가 아닌 다른 금속 기판을 사용했을 경우, 본 발명에 따른 산화텅스텐 분말을 이용한 텐스텐 박막의 코팅 방법이 효과가 있는지 알아보기 위해, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하되, 단지 금속 기판으로 구리가 아닌 니켈, 철, 코발트, 크롬 및 텐스텐을 사용하였다. 도 6, 도 7, 도 8, 도 9 및 도 10은 각각 니켈, 철, 코발트, 크롬 및 텐스텐 기판 위에 제조된 시편의 주사전자현미경 미세조직 사진을 나타낸 것으로, 도 3에 나타낸 구리 기판 위의 텐스텐 코팅층과 유사하게, 여러 가지 금속 기판 위에 텐스텐 박막이 균일하게 코팅되어 있음을 알 수 있다. 표 1은 위와 같이 금속 기판의 종류를 달리하였을 경우, 측정된 텐스텐 박막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 금속 기판의 종류가 변화함에 따라, 텐스텐 박막의 두께가 3  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$  까지 변화하고 있음을 알 수 있다.

표 1

| 기지금속                         | 구리    | 니켈    | 철       | 텐스텐   |
|------------------------------|-------|-------|---------|-------|
| 텐스텐 박막의 두께 ( $\mu\text{m}$ ) | 3 ~ 5 | 2 ~ 3 | 10 ~ 20 | 4 ~ 5 |

#### [실시예 3]

본 발명에 따른 산화텅스텐 분말을 이용하여 금속 기판 위에 코팅된 텐스텐 박막의 두께에 미치는 환원 열처리 온도의 영향을 알아보기 위해, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하되, 단지 환원 열처리 온도를  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ , 및  $950^{\circ}\text{C}$ 로 변경 유지하여, 텐스텐 코팅 시험을 행하였다. 도 11은  $850^{\circ}\text{C}$ 에서 환원 열처리에 의해 제조된 텐스텐 박막의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것으로, 환원 열처리 온도가 높은 도 3의 텐스텐 박막에 비하여 도 11에 나타난 텐스텐 박막은 텐스텐 입자의 크기가 감소되었음을 나타낸다. 도 12는 도 11에 나타난 텐스텐 박막의 단면 사진으로서, 도 5와 비교하여 볼 때, 박막의 두께가 감소되었음을 알 수 있다. 표 2는 환원 열처리 온도에 따른 텐스텐 박막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 본 발명인 산화텅스텐 분말을 이용한 텐스텐 코팅 기술이,  $650^{\circ}\text{C}$  내지  $1050^{\circ}\text{C}$  까지의 환원 열처리 온도 범위에서도 적용되고 있음을 알 수 있다. 또한, 환원 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 두께가 증가하고 있음을 알 수 있다.

표 2

| 박막의 두께 ( $\mu\text{m}$ ) | 기지금속 | 환원 열처리 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) |           |           |           |
|--------------------------|------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                          |      | 750                              | 850       | 950       | 1020      |
| 구리                       | 구리   | 0.5 ~ 1.0                        | 1.0 ~ 2.0 | 2.0 ~ 3.0 | 3.0 ~ 5.0 |
|                          | 니켈   | 0.5 ~ 1.0                        | 1.0 ~ 2.0 | 2.0 ~ 3.0 | 2.0 ~ 3.0 |

#### [실시예 4]

본 발명인 텉스텐 산화물을 이용한 텉스텐 박막의 두께와 성질에 미치는 유지시간의 영향을 알아보기 위해, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하되, 단지 온도 유지 시간을 10 분, 3 시간, 및 6 시간으로 변경 유지하여 텉스텐 코팅 시험을 행하였다. 도 13은 10 °C의 이슬점과 갖는 습 수소에서 1020 °C의 온도로 6 시간 동안 환원 열처리하여 제조된 텉스텐 박막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로, 텉스텐 박막의 두께가 약 20 μm까지 증가하였음을 알 수 있다. 표 3은 1020 °C의 온도에서 환원 열처리 유지 시간에 따른 텉스텐 박막의 두께 변화를 나타내었다. 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 유지 시간과 사용 수소의 수분 함량에 따라 여러 두께를 갖는 텉스텐 박막이 형성되고 있음을 알 수 있다.

표 3

| 사용가스            | 건 수소  |       | 습 수소   |         |         |
|-----------------|-------|-------|--------|---------|---------|
| 환원열처리 시간 (분)    | 10    | 60    | 60     | 180     | 360     |
| 텅스텐 박막의 두께 (μm) | 1 ~ 3 | 3 ~ 5 | 5 ~ 10 | 10 ~ 15 | 20 ~ 25 |

#### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 화학증착법이나 물리증착과 같이 고가의 장비를 사용하지 않고 텉스텐 산화 분말을 이용하여 간단하게 금속 기판 위에 텉스텐 박막을 코팅하는 방법을 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

산화텅스텐 분말을 금속 기판과 접촉시킨 다음, 수소 분위기 하에서 650 °C 이상의 온도에서 환원 열처리하여 금속 기판 위에 텉스텐 박막을 코팅하는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 분말을 이용한 텉스텐 박막 코팅 방법.

##### 청구항 2

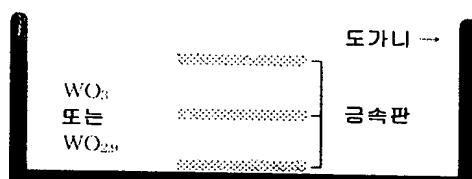
제 1항에 있어서, 금속 기판이 구리, 철, 니켈, 코발트, 크롬, 텉스텐 등의 금속 기판인 것을 특징으로 하는 텉스텐 박막 코팅 방법.

##### 청구항 3

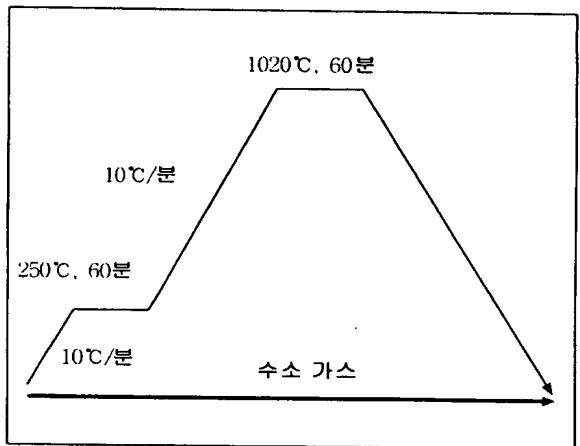
제 1항 또는 제 2항에 있어서, 650 °C 내지 1050 °C의 온도 범위에서 10 분 내지 6 시간 동안 열처리하여 500 nm 내지 25 μm 두께로 텉스텐 박막을 코팅하는 것을 특징으로 하는 텉스텐 박막 코팅 방법.

#### 도면

##### 도면 1



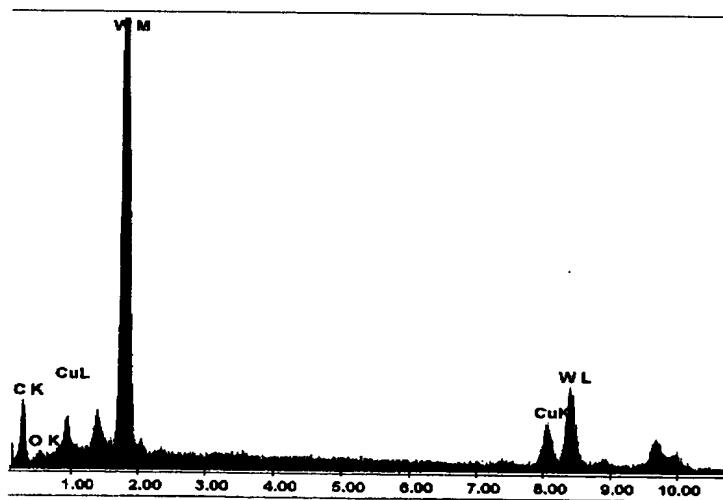
도면2



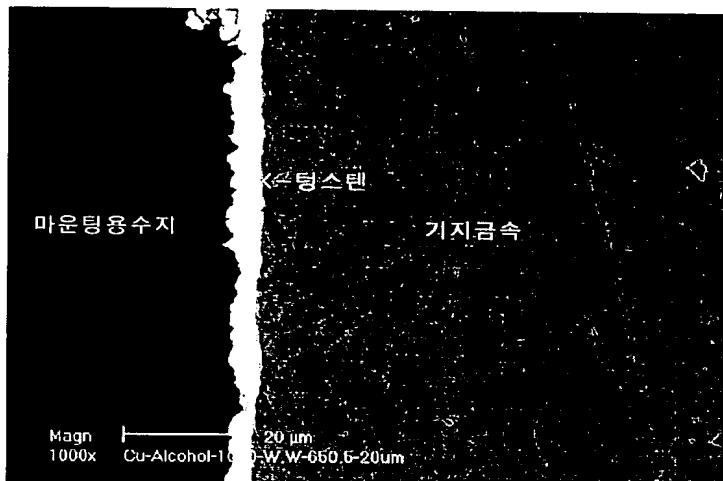
도면3



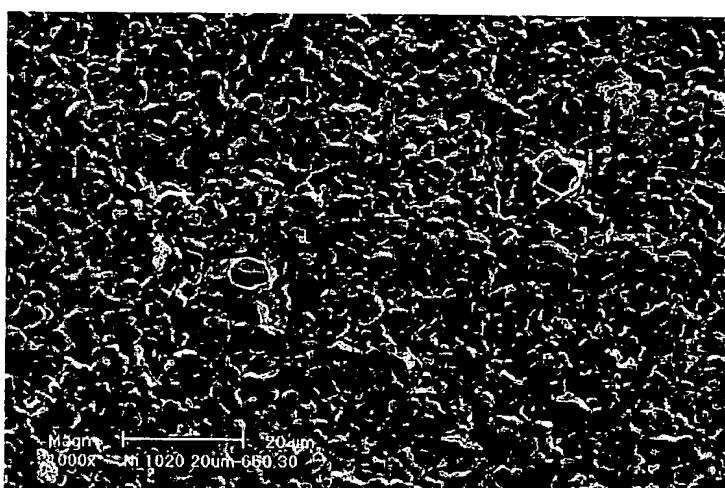
도면4



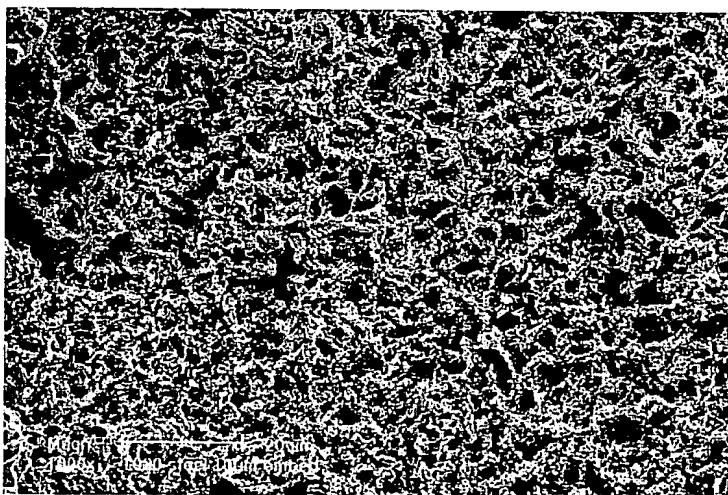
도면5



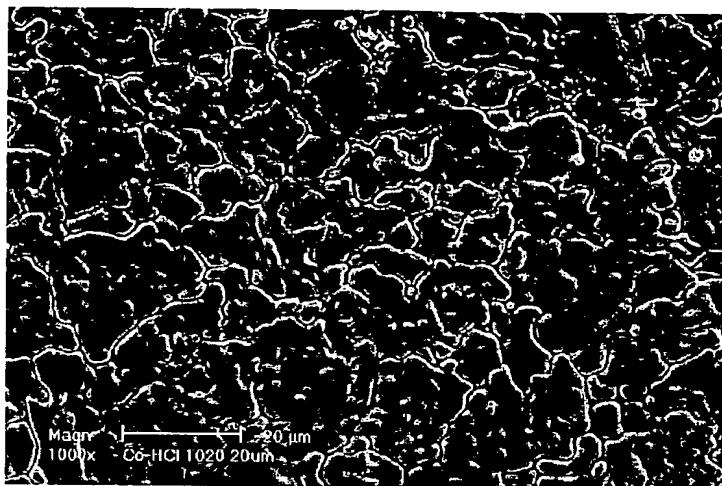
도면6



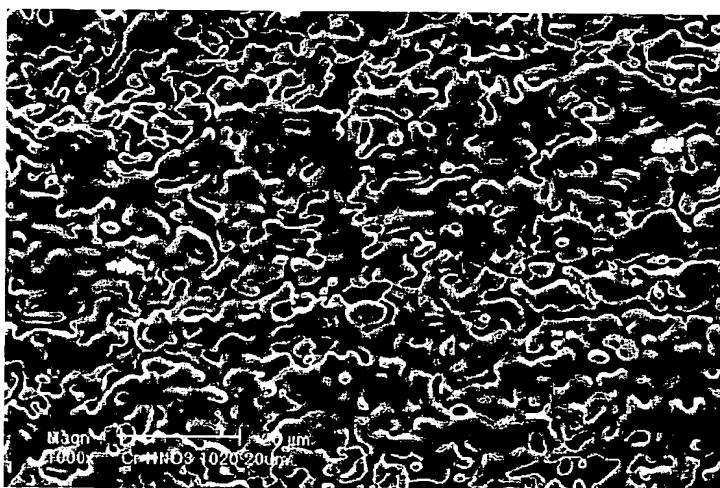
도면7



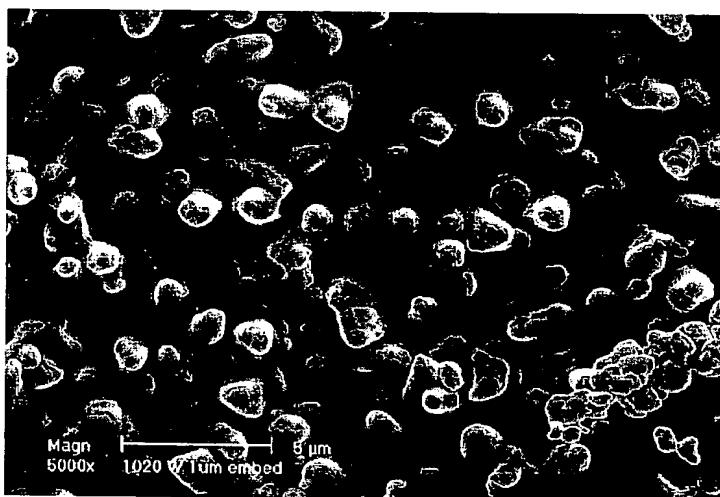
도면8



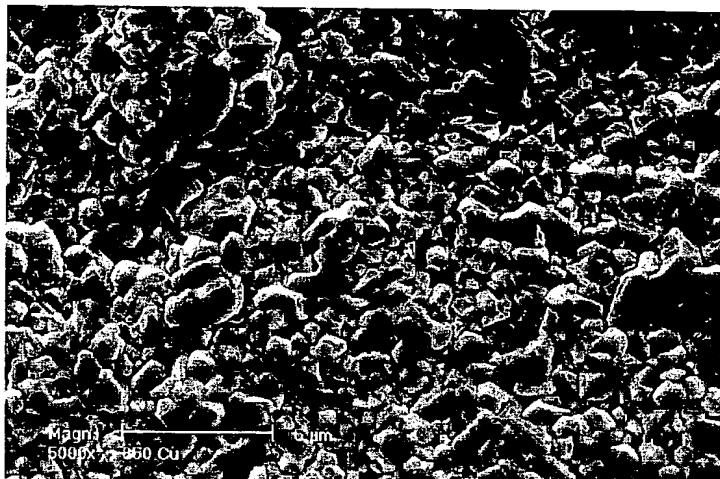
도면9



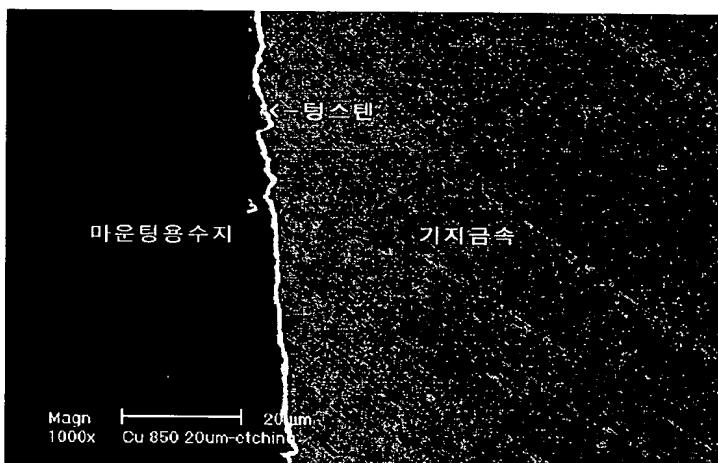
도면10



도면 11



도면 12



도면 13

